

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

10

(11)Publication number : 06-243877

(43)Date of publication of application : 02.09.1994

(51)Int.Cl.

H01M 6/18

H01M 6/16

(21)Application number : 04-248279

(71)Applicant : HYDRO QUEBEC

(22)Date of filing : 17.09.1992

(72)Inventor : GAUTHIER MICHEL
ST-AMANT GUY
VASSORT GUY

(30)Priority

Priority number : 91 2051611

Priority date : 17.09.1991

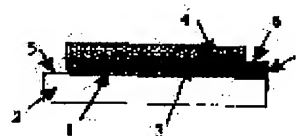
Priority country : CA

(54) COLLECTOR-ELECTRODE ASSEMBLY OF THIN FILM BATTERY AND MANUFACTURE THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To quickly and economically obtain a collector having performance suitable for a thin film battery by electrochemically plating nickel, and also sticking an electrode coating film after a support film is turned into copper metal by thermal evaporation/deposition.

CONSTITUTION: By corona discharge, uniform copper metal 1 of about 5000 Å is deposited on a film 2 of preprocessed polypropylene in a vacuum by thermal deposition. Nickel is electrochemically plated on its surface in a thickness of 0.3 to 3 micron, and after a nickel accumulation 3 is laminated, an electrode coating film 4 using TiS₂ as a group is stuck to this surface by a solvent. An assembly PP/Cu/Ni obtained in this way can be bent many times since surface resistance is set not more than 0.1 Ω/cm², and can be formed as an electrically and mechanically suitable collector, and can facilitate handling in the assembling stage of a battery.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-243877

(43)公開日 平成6年(1994)9月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	6/18	Z		
	6/16	C		
		D		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-248279

(22)出願日 平成4年(1992)9月17日

(31)優先権主張番号 2 0 5 1 6 1 1

(32)優先日 1991年9月17日

(33)優先権主張国 カナダ (C A)

(71)出願人 591117930

ハイドローケベック

カナダ エイチ 2 セット 1 エイ 4 ケベ
ック モントリオール プールパール ル
ネーレベスク ウェスト 75

(72)発明者 ミッシェル ゴーティエール

カナダ ジェイ 5 アール 1 イー 6 ケベ
ック ラブレリー サン イニャース
237

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

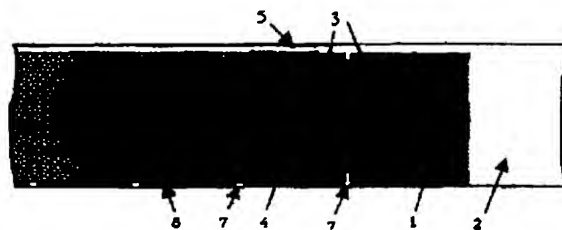
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 薄膜電池のコレクタ・電極組立体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、薄膜電池のコレクタ・電極組立体とその製造方法を提供することである。

【構成】 真空中において、合成樹脂の支持フィルムの面上に金属を0.005乃至0.1ミクロンの厚みに堆積させることによって金属化し、付加的な金属層を0.1乃至4ミクロンの厚みに電気化学的に堆積させる。次いでこのように準備されたコレクタの表面上に電池の電極の被膜を付着させる。この組立体は、その成分の接着力と、完全な電池に組立てる際の機械的な取り扱いの容易さとを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 取り扱いが容易で、アルカリまたはアルカリ土類イオンを使用するポリマ電解質電気化学電池に用いられ、横方向集電を行うコレクタ・電極組立体を準備する方法であって、

真空中において、合成樹脂絶縁支持フィルムの少なくとも1つの面上に、少なくとも1つの金属を堆積せしめて金属化し、この金属化の金属を、電気化学的堆積を与えることか可能なサブストレートを形成するように選択し、且つその厚さを均質な電気化学的堆積を開始させるのに十分な電子的導電率を有する金属化フィルムを得るために約0.005乃至0.1ミクロンに調整する段階と、

金属化フィルムの表面の少なくとも一部の上に、電池の対応電極と両立できるように選択された少なくとも1つの付加的な金属層を、合計厚が0.1乃至4ミクロンになるように電気化学的に堆積せしめて金属化・渡金導体を形成させてコレクタの電気的抵抗を、電池の動作中にコレクタの抵抗性効果による電圧の大きい損失を防ぐのに十分なレベルまで低下させる段階と、
このようにして形成され支持されたコレクタの表面の少なくとも一部の上に、電池の電極の被膜を付着させて電極材料と支持コレクタフィルムとの接着を確実にする段階を具備し、このようにして製造される組立体が、電池全体の組立ての諸段階中のその諸成分の接着力と、機械的取り扱いの容易さとを特徴とする方法。

【請求項2】 ポリマ電解質薄膜電気化学電池及びそれらの組立モードに用いられ、横方向集電を行うコレクタ・電極組立体であって、

真空中において、支持体の少なくとも1つの面及びその表面の少なくとも一部上に金属を堆積させて得た、金属化表面が0.005乃至0.1ミクロンの範囲で変化し且つ表面抵抗が $10\Omega/\text{平方}$ より低いことを特徴とする金属化堆積物を有する1乃至30ミクロンの厚みの合成樹脂の絶縁支持フィルムと、

このようにして形成され電気的抵抗が $1\Omega/\text{平方}$ よりも低い金属化物の表面の全部または一部の上に、電池の対応電極と両立できるように選択された少なくとも1つの金属の0.1乃至4ミクロンの合計厚の電気化学的堆積物と、

1乃至200ミクロン厚の電池の陽極または陰極からなり、コレクタと支持フィルムとに接着されている電極材料の被膜とを具備することを特徴とする組立体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属化された絶縁性プラスチック支持体と、その上に最初に設けられる十分に導電性の金属の制御された電気化学的堆積物と、それらを被膜している薄膜電池の電極（陽極または陰極）の材料のフィルムとからなるコレクタ・電極組立体を製造す

る迅速、且つ経済的な方法に関する。電気化学的に堆積される金属は、その電極の材料と両立できるものが選択される。本方法によれば、ポリマ電解質を使用する薄膜電気化学電池に特に適するコレクタ・電極組立体を準備することができる。本発明の実施例は、例えばこれらのコレクタ・電極組立体、並びに電池の性能及び設計の特性を最適化することを可能にする。本発明の方法及び装置の主たる長所は、特に、導電性被膜の厚み及び導電率の最適化、機械内における取り扱いの容易さ、プラスチックフィルム上に支持される組立体、及び薄膜電池を使用するために特に有利な若干の設計の選択に関する。これらの有利な設計は、例えば、電極材料を付着せしめる導電性被膜の表面及び形状の制御の故に可能になるのである。

【0002】

【従来の技術】 コレクタとは、認知できる程のオーム電圧降下をもたらすことなく、電池から電子を流出させるために電極上に付着させた付加的な金属を表すものと定義されている。例えばリチウムをベースとするポリマ電解質電池の最近の開発は、電気化学的性能及び応用の技術の観点からかなり好ましい結果を呈している。完全にソリッドステートであるこれらの電池は、原理的には、電子的なマイクロ電池から電気自動車用の大きい電池までを含む広い応用範囲を可能にする。しかしながら、この新型の電池の性能の最適化を可能にし、経済的な製造方法を開発するためには重要な技術的諸問題を解決しなければならない。

【0003】 実際には、ポリマ電解質の導電率は、現在一次電池または再充電可能なリチウム電池に使用されている有機液体電解質に対してそれ程よいものではない。その結果、極めて薄いフィルム（合計厚が5乃至200ミクロン）から電気化学セルを準備しなければならない。従って、重要なフィルム表面はポリマの低導電率を補償するためと、貯蔵中の所望電力及びエネルギーを与えるためとに使用しなければならない。

【0004】 今までに本出願人は、如何にして薄膜の形状の電池とその電気化学成分を準備するかを示してきた（合衆国特許 4,517,265号、同 4,851,307号、同 4,758,483号、同 4,824,746号、フランス国特許 87 08539号、及び合衆国特許 4,897,917号）。しかしながら、電池の活動電気化学成分（陽極、電解質及び陰極）の厚さを薄くする場合、受動成分（コレクタ及び電気絶縁材料）を同じ割合で薄くすることが重要である。そのようにしなければ、電池の表面の増加によって得られる電力の、または電気化学的性能の利得は、受動成分が減少する結果として質量的なまたは体積的なエネルギー内容の損失となって相殺されよう。更に、もし本出願人が如何にして電池の成分を迅速且つ低価格で準備できるかを示すとしても、それは現在使用可能なコレクタとは同一ではなく（及び絶縁材料には殆ど無関係である）、所要の厚

みが10ミクロン乃至10分の数ミクロン程度である場合には価格が高くなり過ぎる。

【0005】数ミクロン程度の薄いコレクタを製造するのに現在使用可能な方法の中で、より現代的なのは薄板（またはラミネーション）法である。しかしながら、幾つかの金属がこれらの厚みに薄板化するのに十分な展性を有しており（例えば、Au、Sn、Al）、一般に薄板化するのに要する工程の数、材料の損失、並びに潤滑材による硬化及び汚染の諸問題のために50乃至5ミクロン以下の厚みになると価格が急速に高騰する。更に、市販されている厚み（ステンレス鋼の場合12ミクロン、アルミニウムの場合6-7ミクロン）では、ポリマ電解質電池の殆どの用途に対して価格、材料及び自重または体積の面で高過ぎ、不利である。

【0006】電鍍は、電子的に導電性の心棒の上に電解質溶液から電気化学的に堆積させることによって、自由な且つ自己支持された金属フィルムを得る渡金の技術である。製造される製品の価格は約1/p i² US\$であり、使用可能な最少の厚みはニッケルで6ミクロン、銅の場合には10ミクロンである。この技術は若干の材料*20

表1

電気化学成分、Li/ポリマ電解質/TiS ₂ の厚み					
合計 56ミクロン			合計 180ミクロン		
受動成分の厚み					
Al 12 μ/PP 5 μ	Ni 7 μ/PP 5 μ		Al 12 μ/PP 5 μ	Ni 7 μ/PP 5 μ	
Wh/1	220	236	260	267	
Wh/Kg	140	111	160	160	

この表において、現在使用可能な受動成分（コレクタ/絶縁材料）は後者を薄膜で準備すると、即ち活動化学成分の合計厚を減少させるとポリマ電解質を有する電池

（Wh/1、Wh/Kg）の電気化学特性を大いに劣化させることに注目されたい。これらの劣化は、その中に存在する導電性金属の体積及び重量の過大によってもたらされるのである。表内の値は、従来の技術を特徴付ける目的だけのために示したものであり、56乃至180ミクロンの厚みは随意に選択したものである。これらの値よりも少ない厚みの電池の場合でも、より重大な不利が予測される。更に、例示のために表1内のセルに使用されているニッケルの電鍍シートの価格、1\$/p i²は、電池AA当たり\$0.40乃至\$1.10から求めたものである。この価格は、この型の容易に入手可能な電池に関しては商業的に受け入れ難いものである。これらの条件の下でのアルミニウムの価格は低いが、この金属はリチウム及びその合金が存在する場合には不安定であるので、提唱する電池を体積エネルギーの観点から不利であり、設計を制限する。

【0009】一方、これらの金属化誘電性プラスチックフィルムを静電コンデンサの電極として使用できることは公知である（例えば欧州特許 0 073 555号及びフランス国特許 2,637,118号を参照されたい）。この場合プラ

* だけに適用可能であり、堆積の後に自由フィルムを剥離し、処理する必要があるために厚みは最少である必要がある（そうでなければ、全ての機械的挙動が失われる）。これらのフィルムは、現在印刷回路の製造に溶接可能な導電性シートとして使用されている。

【0007】以下の表1は薄膜ポリマ電解質電池における電流コレクタの重さ及び厚みの重要性を示している。例として、有用体積が6.6 cm³に固定されているAA型の電池を基準にして比較してある。この電池は、図3に示すように、Li/電解質ポリマ/TiS₂/コレクタ（AlまたはNi）ポリプロピレン絶縁フィルム（PP）の要素を一緒に螺旋に巻き込んだフィルムの形状に作られている。この表1は現在市販されている製品（Al 12 μ、Ni 7 μ、PP 5 μ）から選択された受動成分（コレクタ絶縁フィルム）と、現在開発されている技術に典型的な2つの処方（電気化学成分、Li/ポリマ電解質/TiS₂がそれぞれ56及び180 μに固定されている）とをベースとしている。

【0008】

スチック上に堆積させる金属は、一般にアルミニウム、亜鉛及びそれらの合金である。一般的にこれらの金属化は、真空中における熱蒸着によって、または他の支援された（陰極放射または電子ビーム）蒸着方法によって得られている。しかしながら、このようにして得られる厚みは極めて薄く、典型的には100-500 Åであり、従って表面抵抗は極めて高く、1-100 Ω/平方である。既知の堆積される金属がポリマ電解質電池の陽極に対して化学的に安定ではないことに加えて、このようにして得られた表面導電率は平均寸法または大寸法の電池が供給する電流の範囲を流出させるのに充分ではない。真空中での金属化プロセスは約1000 Å（0.1 μ）以下の厚みに制限されることは公知である。これらの厚みにおいては、金属化プロセスは遅くなり、高価格となり、そしてこのようにして得られる堆積物の質は悪い。従って静電コンデンサのこれらの電極は、小寸法電池の正電極にアルミニウムの金属化を適用し、25°Cで動作し、平均電流密度が低く、そして収集すべき横方向距離が短い場合（後述の式（1）参照）を除いて、殆どのポリマ電解質リチウム電池のコレクタとしては不適である。

【0010】従って、5乃至0.1ミクロンの間に臨界的な厚みの範囲が存在し、現在では実際にポリマ電解質

リチウム電池の技術のための満足すべきコレクタは存在していない。本発明は、厚みの考え得る範囲がこの特定のニーズに対応するような電流コレクタに関する。

【0011】

【発明の概要】本発明は、絶縁プラスチック材料上に支持された電気化学的金属化・渡金によって得られた金属コレクタと、電池の電極材料の被膜とからなる組立体を迅速に製造する方法からなり、真空中において、絶縁支持フィルム面の少なくとも1つの表面の少なくとも一部の上に、電気化学的堆積に与く適する第1の金属を迅速に金属化させる段階と、この金属化された導電性表面上に第2の金属を迅速に堆積せしめてコレクタの表面抵抗を最適化する段階と、支持されたコレクタの表面の少なくとも一部の上に電池の電極の1つからなる接着性被膜を付着させる段階とを具備する。

【0012】詳述すれば、本発明は取り扱いが容易で、アルカリまたはアルカリ土類イオンを通して動作する電極を使用するポリマ電解質電気化学電池に用いられ、横方向集電を行うコレクタ・電極組立体を準備する方法に関し、この方法は、真空中において、合成樹脂の絶縁支持フィルムの少なくとも1つの面上に、少なくとも1つの金属を堆積せしめて金属化し、この金属化の金属を、電気化学的堆積を与えることか可能なサブストレートを形成するように選択し、且つその厚さを均質な電気化学的堆積を開始させるのに充分な電子的導電率を有する金属化フィルムを得るために約0.005乃至0.1ミクロンに調整する段階と、金属化フィルムの表面の少なくとも一部の上に、電池の対応電極と両立できるように選択された少なくとも1つの付加的な金属層を、合計厚が0.1乃至4ミクロンになるように電気化学的に堆積せしめて金属化・渡金導体を形成させてコレクタの電気的抵抗を、電池の動作中にコレクタの抵抗性効果による電圧の大きい損失を防ぐのに充分なレベルまで低下させる段階と、このようにして形成され支持されたコレクタの表面の少なくとも一部の上に、電池の電極の被膜を付着させて電極材料と支持コレクタフィルムとの接着を確実にする段階とを具備し、このようにして製造される組立体が、電池全体の組立ての諸段階中にその諸成分の接着力と、機械的取り扱いの容易さとを特徴とする。

【0013】真空中での堆積による金属化並びに電気化学的堆積は連続的に遂行することができる。真空中での堆積による金属化のプロセスは、簡単な、または例えば陰極分極または電子ビームにより援助された熱化学的蒸着プロセスの中から選択される。絶縁支持フィルムは、アルカリまたはアルカリ土類イオンを通して動作する電極を含む電池の環境と両立可能なように選択された合成樹脂であることが好ましく、その厚みは1乃至30ミクロンの間で変化する。合成樹脂は、例えばポリプロピレン、ポリエステル、ポリスルホン、またはポリエチレンをベースとし、ポリプロピレンまたはポリエチレンであ

ることが好ましい。通常は金属化は電気化学的堆積と両立可能な、銅、ニッケル、鉄、モリブデン、クロム、炭素、亜鉛、銀、金、またはそれらの合金から選択された元素で遂行され、これらの元素の表面抵抗は、例えば0.1乃至10Ω/平方の間で選択される。金属化元素は、銅、金、銀またはそれらの合金から選択することが好ましい。電気化学的に堆積される金属は、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、またはそれらの合金であることが好ましい。金属性電気化学的堆積物で覆われる金属化フィルムは、絶縁支持フィルムの表面を部分的に覆われるだけであり、絶縁支持フィルムの幅の10%以下の非導電性横方向余白を残す。絶縁フィルムを金属化・渡金被膜によるこのような部分的な覆いは、金属化中に横方向マスクを使用するプロセスの中から選択されたプロセスによって、または例えばレーザ加工、フラッシング、化学的または機械的手段による等で金属化または金属化・渡金導電性被膜を除去することをベースとするプロセスによって、得ることができる。

【0014】金属化・渡金導電性被膜は、電極の被膜を付着させる段階の前に、レーザプロセス、フラッシングによって、または化学的もしくは機械的手段によって、金属化または金属化・渡金導電性被膜を局部的に除去することによって得ることが可能な非導電性の帯によってフィルムを横切る方向に周期的に断続させることができる。

【0015】支持コレクタ上に付着される電極の材料は、リチウムまたはリチウムをベースとする陽極であることが好ましい。このリチウムの被膜の付着は、薄板化のプロセスによって、またはリチウムのフィルムの押圧によって、または熔融リチウムの投射もしくは濡らしによって遂行することができる。支持コレクタ上に付着される電極の材料は、電池のポリマ電解質によって境界付けされた陰極または複合陽極であることが好ましい。陰極または複合陽極の被膜の付着は、溶液または熔融した製品の形状で散布するプロセスによっても、または予め準備した陰極または陽極の粘着性フィルムを移すプロセスによっても得ることができる。電極被膜は、絶縁支持フィルムの横方向非導電性余白を不完全に覆うことが好ましい。電極被膜は、電極の材料の被膜自体が接触するのではなく、金属化・渡金被膜の縁において横方向電気接触できるようにする横方向導電性余白を限定するために、金属化・渡金コレクタの表面を不完全に覆うように付着させることもできる。

【0016】本発明の別の実施例によれば、金属化導体は、電気化学的堆積の段階を遂行する前に、金属化帯を局部的に脱金属化する（この脱金属化は金属化堆積物を除去することによって達成される）ことによって得た非導電性区分によって横切り方向に断続させる。また電極の被膜を付着させる段階を遂行する前に、金属堆積物を除去する（この脱金属化はレーザ加工、フラッシング、

機械的または化学的手段によって金属堆積物を除去することによって達成される) ことによって得た非導電性区分によって横切り方向に断続することによって合計導電性被膜を処理することもできる。

【0017】本発明は、ポリマ電解質薄膜電気化学電池及びそれらの組立モードに用いられ、横方向集電を行うコレクタ・電極組立体にも関し、この組立体は、真空中において、支持体の少なくとも1つの面及びその表面の少なくとも一部上に金属を堆積させて得た、金属化表面が0.005乃至0.1ミクロンの範囲で変化し且つ表面抵抗が10Ω/平方より低いことを特徴とする金属化堆積物を有する1乃至30ミクロンの厚みの合成樹脂の絶縁支持フィルムと、このようにして形成され電気的

表面抵抗が1Ω/平方よりも低い金属化物の表面の全部または一部の上に、電池の対応電極と両立できるように選択された少なくとも1つの金属の0.1乃至4ミクロンの合計厚の電気化学的堆積物と、1乃至200ミクロン厚の電池の陽極または陰極からなり、コレクタと支持フィルムとに接着されている電極材料の被膜とを具備する。

【0018】金属化フィルムは、金属化フィルムの出口接点を確立するために使用される縁とは反対側の縁に、支持フィルムの幅の10%以下の横方向非導電性余白を含むことが好ましい。金属化・渡金導電性被膜は、非導電性の帯によってフィルムを横切る方向に周期的に断続させることができる。好ましい実施例によれば、電極は、フィルムの非導電性横方向余白を覆っていない。一方電気化学的堆積物で覆われた金属化フィルムは、電極の材料の被膜自体が接触するのではなく、金属化・渡金被膜の縁において間接的な横方向電気接触できるようにする横方向導電性余白を含むことができる。電極材料の被膜は、導電性被膜の非導電性区分のレベルにおいて局部的に覆われていない区分によって横切りの方向に断続させることができる。

【0019】本発明の別の実施例によれば、絶縁支持フィルムの各面を導電性被膜と同じ性質の電極の被膜とによって覆い、両者を各面において同一の手法で分離し、亜鉛のような導電性材料を2つの支持されたコレクタ・電極組立体の横方向導電性部分の上に付着させた時に単一の両面中央コレクタ・電極組立体が形成されるようにする。

【0020】別の実施例によれば、本発明は同一絶縁フィルムの上に支持されたコレクタ・電極の対からなるコレクタ・電極に関し、絶縁フィルム的一方の面上にコレクタ・陽極組立体を含み、他方の面上にコレクタ・陰極組立体を含み、両組立体はそれらの非導電性余白が支持フィルムの各縁に対向するように、且つそれらの横方向導電性端において両組立体の横方向電気接触が可能になるように配置されている。

【0021】本発明は、少なくとも1つの上述のコレク

タ・電極組立体を含み、スタックとして、または平坦に、または円筒形に巻かれて組立てられたポリマ電解質リチウム電池にも関する。別の実施例によれば、本発明は連続的な薄膜の粘性組立体の形状のポリマ電解質電池に関し、この電池は、上述したようなコレクタ・陽極及びコレクタ・陰極の絶縁支持フィルムに対応する電池の2つの外面が、電池の対向する横方向端において横方向接触可能のように配置されていることを特徴とする。この電池は一時的な巻き込みの形状で生産され、2つの外面が絶縁フィルムを形成するために短絡回路の危険を生ずることなく取り扱われる。外面接点は、組立体がその最終形状に巻かれた時、または積み重ねられた時に組立体の横方向端に付加される金属からなる。電池は、コレクタ・電極組立体の導電性の側に、微粉化によって付着させたまたは導電性ペーストの形状の付加的な例えば亜鉛またはその合金のような金属を含むことができる。

【0022】別の代替実施例によれば、本発明はコレクタの横切りの方向の非導電性ゾーンが折り曲げゾーンに一致するように電池のフィルム全体をジグザグに折り曲げることによって準備した少なくとも1つのコレクタ・電極組立体を含み、それによって電池の信頼性と性能とを改善したポリマ電解質リチウム電池に関する。本発明は多くの重要な特徴を有している。

【0023】本発明は、真空中で絶縁支持フィルムを迅速に金属化してその表面を導電性となるように固定し、爾後の電気化学的堆積を容易ならしめる。この金属化物に対して遂行される電気化学的渡金により、コレクタの固有抵抗及び表面の状態を最適化し、また対応電極の被膜と両立可能な金属を選択することが可能になる。

【0024】電気化学的堆積の段階は金属化堆積物の性質及び純度によって容易にされる。更に電気化学的に渡金される表面は、金属化物の、または最終電気化学堆積物の最終表面を、(例えばレーザービームを用いて除去する等によって)導電性表面の一部を除去して変更することによって制御することができる。電気堆積されたフィルムは絶縁フィルム上に支持され続けるから、その厚みは大幅に薄くすることができる。これにより堆積プロセスの速度を、従来の電鍍自由シートのプロセスが到達する速度よりも遥かに高めることができる。

【0025】電池の全てと両立可能な絶縁プラスチック支持材が存在するために、コレクタ及びコレクタ・電極組立体の取り扱いが容易になる。この絶縁支持材は、金属被膜の接着を確実にするように、またコレクタ・電極組立体の準備及び爾後の完全な電池の組立ての諸段階を容易にするように選択することができる。最後に、これらの組立体のプラスチック支持材は、電池の若干の設計では電気絶縁材料として使用される。

【0026】従って、絶縁フィルム上への金属化及び渡金段階により、電池の受動成分(コレクタ及び絶縁材料)の過大な重量及び体積が除去されるためにエネルギー

の密度を最適化することが可能になり、また使用されるプロセスの価格、材料も減少する。本発明の電流コレクタは、巻き込むかまたは積み重ねたフィルムとして組立体に使用することを意図しており、組立体の端において金属接点を取り付けることができるように絶縁及び導電性横方向余白を有するコレクタを使用することが好ましい。

【0027】絶縁支持フィルムの導電性フィルムの形状及び表面を容易に、且つ連続的に制御できることから、恒久的または一時的なコレクタ・電極組立体並びに電池の組立体を容易に製造することが可能となり、これらの組立体は特に良好な性能を有し、また電気化学的性能に関しては信頼できるものである。本発明の目的は、例えばコレクタとして使用される過大な導電性金属の制御、電極に接する金属の性質、絶縁薄膜上に支持されている金属化表面及び電極のフィルム（これにより、コレクタ・電極組立体及び電池の組立体の取り扱いが容易になる）の制御に対する対応電極の、及びポリマ電解質電池の特定ニーズに依存して電流コレクタを最適化することである。

【0028】以下の添付図面に基づく好ましい実施例の説明から本発明の上述の、及び他の長所が明白になるであろう。

$$\Delta V = (I / \text{cm}^2) (\Omega / \text{平方}) L^2 / 2 \quad (1)$$

ここに、 ΔV はコレクタフィルムの許容電圧降下であり、 I / cm^2 は正常使用における最大電流密度であり、 $\Omega / \text{平方}$ は電流コレクタの表面抵抗であり、そして L は例えばコレクタフィルムの幅（cm）に付着させる電極の深さである。許容電圧降下は用途の型に依存して変化するが、殆どの場合このオーミック電圧降下は電池の電圧の数%以下に維持すべきである。式（1）が本発明のコレクタの最適化に役立つとしても、堆積させるフィルムの厚みの選択に他のパラメータを考慮しても差し支えないことは言うまでもないことである。これは、例えばコレクタの厚みの増加をもたらすかも知れない電池の熱制御、または横方向収集が遂行されるコレクタの端が※

*【0029】図1及び2は、それぞれ本発明による典型的なコレクタ・電極組立体の上面図及び断面図である。これらの図面及び他の図面は、理解を容易ならしめるために要素は真の尺度で示されていない。組立体は金属化フィルム1によって少なくとも一方の面及びその表面の少なくとも一部を覆われている絶縁プラスチック支持フィルム2からなる。この金属化フィルム1は真空中で金属化して得たものであり、爾後の電気化学的渡金の段階を容易にするように選択され、この渡金を開始させるのに十分な表面導電率を有している。この金属化フィルム1の厚みはおおよそ百Åの程度である。

【0030】次いでこの金属化フィルム1は、対応する電極の材料と両立可能なように選択された少なくとも1つの金属の電気化学的堆積物3で覆われる。この電気化学的堆積物3の厚みはほぼ0.1乃至4ミクロンであり、電池の電極の電子の横方向収集が可能のように調整される。原理的には、この厚みは、 $\Omega / \text{平方}$ で表される表面固有抵抗が十分に低く、正常の使用における最大電流密度 $I_{\text{max}} / \text{cm}^2$ で動作中の電池の電圧に認知できる程の降下を生じないように調整される。次式は横方向接続を用いるコレクタの最適表面抵抗を選択するための案内となる主パラメータに関するものである。

*【0031】

※より近く引き出されている場合に流出させる電流の増加を見込んでコレクタの固有抵抗の静かな、精細な最適化のパラメータの場合である。本発明はこれらの種々のニーズに対してコレクタ組立体の特性を調整することが可能である。

【0032】例として、表2に、表1においてAA型電池に関して説明したものと等価な条件下で本発明のコレクタの使用によりもたらされた利益を示す。この場合、電池の受動成分は、支持フィルムPP 5μ、約400Åの銅の金属化フィルム、及び1μのニッケルの堆積物である。

表2

電気化学成分、Li/ポリマ電解質/TiS ₂ の厚み			
合計	56ミクロン	合計	180ミクロン
受動成分の厚み			
PP 5μ+1μ (金属化+渡金)			
Wh/1	256		276
Wh/Kg	192		201

表1と比較すると、電池Li/TiS₂と共に使用した場合、より具体的には電池の電気化学成分の厚みが56ミクロンである場合には、本発明のコレクタが重要な利益をもたらしていることが分かる。同一例において、本発明の支持されたコレクタの価格に対する影響は、金属化プラスチックフィルムの実際の価格を基にして、及び電気化学的堆積段階の予測速度を斟酌すると、多くとも

数セントと推定される。

【0033】本発明の特徴的な段階は以下の通りである。

1) 真空中で、爾後の電気化学的堆積を可能ならしめるように、絶縁支持フィルム2の表面の少なくとも1部を金属化1、

2) 対応する電極と両立可能な少なくとも1つの導電

性金属を電気化学的に堆積3（渡金）＜

3) 絶縁フィルム2によって支持されている導電性表面の形状を制御するために導電性表面の一部を除去、

4) 導電性表面の少なくとも一部を覆うように支持されたコレクタ上に電極4の材料の粘着性被膜を付着。

【0034】これらの諸段階は連続的に遂行することが好ましいが、完全な電池を組立てるために使用される生産方法によれば、これらの諸段階は分離して、異なる時点で遂行しても差し支えない。プロセスの若干の実施例を最適化するために、段階2及び3の順序は反転してもよく、また若干の場合には導電性表面を除去する段階は必要ではない。

【0035】本発明の好ましい実施例を図1乃至6に示す。本発明の有利な変形は、例えば非導電性横方向余白5と導電性横方向余白8とを金属化・渡金する段階中に、平らな、または巻かれた組立体の横方向端における電気接触9及び10を容易にするようにコレクタ・電極組立体の反対端まで伸ばすことを取り入れたことからなる。電池が2つのコレクタ・電極組立体と、電解質フィルム11とを含むようなこの設計では、図3に、第2コレクタ・電極組立体を裏から見た導電性横方向余白8及び非導電性横方向余白5をそれぞれ8'及び5'によって図式的に示してある。この型の設計は、本発明のプロセスから開始する利用が容易であり、また電池の組立手順及び接点の取り付けを大幅に簡易化することができる。非導電性横方向余白は、金属化中に局部的にマスキングする技術、またはレーザビーム、フラッシング、剥離、または局所化された化学処理等によって金属化・渡金表面の金属化表面を除去する技術の何れかによる異なる技法で作成することができる。この実施例では、電極の被膜が非導電性横方向余白5及び5'と導電性横方向余白8及び8'とを完全に覆ってしまわないようにしてあり、導電性横方向余白8に横方向接点9の金属（例えばシューピングによって得た亜鉛の堆積）と金属化・渡金表面1、3との間を直接接触させることができる。

【0036】ジグザグに取り付ける特定のコレクタ・陰極組立体を準備する1方法を図4に示す。この組立体では、コレクタの導電性表面は、複合陰極からなる電極被膜を付着させる前に、図1にも示してあるように、金属導電性被膜を局部的に除去して得た非導電性区分7によって横切りの方向に分割されている。複合陰極の被膜の下に金属導体を除去すると、局部的に電気化学的活動度（電流の密度）が低下し、ジグザグまたは平らな巻きに組立てる時に循環の特性または電池の信頼性にとって有害な弱点を持つことなく、電気化学的組立体、Li/ポリマ電解質/陰極・コレクタを折り曲げられるというこれらの横切り区分の便益を受けることができる。

【0037】ポリマ電解質電池のための本発明によるコレクタ・電極組立体にとって、特に興味深い他の2つの使用モードを図5及び6に示す。これらの場合には、絶

縁支持フィルムの2つの面は、2つの分離したコレクタ・電極組立体（支持フィルムの各面上に1つ宛）の製造で説明したプロセスに従って処理される。図5に示す第1の場合には、絶縁フィルム2はその2つの面をコレクタ1、3によって覆われ、絶縁フィルム2の非導電性余白5は支持フィルムの各面に対面して配置されている。この特定の場合には、付着される電極の被膜は異なる性質のもの（陽極及び陰極）であり、金属堆積物は相応に選択されるのは勿論である。この設計は、小さい円筒形または平らな巻きのような若干の型の組立体を簡易化し、電池の受動成分の比例的な減少による貯蔵エネルギー密度を最適化するためには特に有利である。

【0038】図6に示す第2の場合には、2つのコレクタが絶縁支持フィルムの両側に対称的に配置され、導電性堆積物9（即ち亜鉛）をコレクタ・電極組立体の横方向端に付着させると、単一の両面コレクタが形成される。この型の実施例は、付着される電極の被膜がリチウムの薄膜である場合に特に有利である。この場合、リチウムコレクタ・電極組立体の取り扱い、等価の厚みの単一リチウムフィルムより遥かに容易である。更に、もしリチウムの被膜が導電性横方向余白8の全てを覆わないならば、コレクタ金属と反応性リチウムとが直接接触することなく、導電性表面と横方向端に付着される亜鉛のようなコレクタ金属との間の接触を得ることができる。

【0039】以下の例は種々の好ましい実施例を示すものであって本発明を限定するものではない。

例1

本例は図1にも極めて概略的に示してあるポリマ電解質電池のためのコレクタ・電極組立体の3段階の実際の例を示す。

【0040】段階1はコロナ放電によって予め処理された23ミクロン厚、10cm幅のポリプロピレンのフィルムを連続的に金属化することからなる。真空中の熱蒸着によって銅を金属化する。この金属は、その良好な導電率と、それが後の渡金段階のために選択されたサブストレートを構成する故に選択されている。得られた金属化の厚みは均一で約5000Åであり、その抵抗は0.5Ω/平方である。

【0041】段階2は金属化された銅表面にニッケルを連続的に電気化学的に渡金することからなる。電気化学的堆積は40°Cの浴内で既知のスルファミン酸ニッケルの溶液から遂行した。ニッケルフィルムの電気化学的渡金の厚みは0.3乃至3ミクロンの間で変化することが確認された。得られたニッケル堆積物のアスペクトは、厚みが0.8ミクロンよりも薄く、厚みが数ミクロン程度の場合の規定スルファミン酸浴の特徴であるつや消しの仕上がり有している。0.3ミクロンのニッケル堆積物を含有するフィルムはこのようにして、0.08アンペア/cm²の電流密度と、約2m/分の渡金速

度とで製造される。このようにして得られたフィルムはその支持体に接着し、組立体PP/Cu/Niは半径2mm上に破損することなく多数回折り曲げることができる。銅とプラスチックフィルムとの間の接着力はプロセスのニーズに関しては充分であるが、もし必要ならば、ポリエステルのように多極性の他の支持フィルムを使用することによって更にかなり改善することができる。このフィルムに関して測定された表面抵抗は $0.1\Omega/\text{平方}$ よりも低い。勿論これらの値はプロセスの最適値とは一致しないが、真空中で金属化堆積物上に遂行される電気化学的渡金が、金属化堆積物の化学的にきれい(酸化されない銅表面及び無汚染)であることは興味深い。

【0042】第3段階は絶縁材料上に支持されているニッケルの表面に電極被膜を付着させることからなる。本例では、 TiS_2 を基とする複合陰極と、アセチレンブラックと、主としてエチレン酸化物を基とする線形ポリエーテルをアセトニトリルの溶液から準備し、次いで乾燥して溶剤を除去した。これにより $1.5\text{C}/\text{cm}^2$ の電気化学容量の粘着性被膜が得られ、その後の電池組立て段階中に取り扱いが容易なコレクタ・電極組立体が与えられる。

例2

本例は、例1に類似しており、金属化段階の後に、段階2の渡金表面を制御するように機械的に除去することによって、脱金属化が遂行される。この除去は、導電性帯を独立した複数の帯に分離するように、引っ掻きによって 0.5cm 幅の横切り方向の区分上の銅金属化層を取り除くことからなる。この除去モードは実験室における使用の簡易さの故に選択したものである。次いで電気化学的渡金を遂行し、 0.3 ミクロンのニッケル堆積物を得る。この渡金が銅含有表面だけに遂行されることに注目されたい。この場合電極 TiS_2 の被膜を付着させる段階3は、連続するフィルムを導電性表面と、図1の非導電性横切り帯7との接着させるようになる。本例は、支持されたコレクタ・電極組立体の若干の区分内の電気化学的活動度を実質的に低下させるための非導電性区分7を得るべく、電極被膜の下の電子コレクタを局部的に除去する可能性を示している。この可能性は組立てられる電池の製造を大いに容易にし、また例えば図4のジグザグに組立てる例のように、ポリマ電解質電池の折り曲げの操作が必要である場合にはその信頼性を改善する。このコレクタ・電極組立体は例7に使用されている。

例3

本例は、支持されたコレクタの導電性表面の一部の脱金属化段階を実現する好ましい方法を示す。実際には、本例は例2に記載の機械的除去の代替に関する。使用される技術はレーザビームによる除去に基づいている。使用条件は以下のようなものである。 CO_2 レーザ、 200 ナノ秒のパルス、波長 10.6μ 、及び脱金属化する正確な表面は 3 乃至 10mm^2 である。2つの型の試験を遂行し

た。一方はレーザを用いて例1の銅で金属化した(500\AA)ポリプロピレンのフィルムの脱金属化であり、他方は例1に従って準備した金属化した(Cu)及び渡金した(Ni, 0.3μ)ポリプロピレンのフィルムの脱金属化である。両方の場合共、レーザによって、ポリプロピレン支持体に影響を与えることなく、金属被膜を迅速に除去できることを確認した。脱金属化表面の境界限定は優れていた(± 1 ミクロン)。本例の興味深いところは、金属化段階の直後に、または渡金された堆積物が厚過ぎない場合には、電気化学堆積段階の直後にレーザビームによって迅速に脱金属化できる可能性があることである。従ってこの脱金属化技術によれば、図1及び4に示すコレクタの形状を容易に得ることができる。

例4

本例は、例1において製造されたコレクタ・陰極組立体の場合に、本発明のコレクタの電池の動作を示す。組立体PP/Cu/Ni/複合電極 TiS_2 を使用して完全な電池を組立てた。電池は、 75°C において 20 ミクロン厚の電解質のフィルムと、 7μ のニッケル上に積層した 15μ のリチウムのフィルムの連続層によって準備した。電解質は $18/1$ の比でリチウムの塩(CF_3SO_2) $_2\text{NLi}$ を含有するエチレン酸化物のポリエーテルである。電池の表面は 4cm^2 である。次いでこの電池を 60°C で 300 及び $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で、また 2.9 及び 1.4V に電圧を制限してサイクルさせ、 100 サイクル以上の充電/放電の後の経時変化の現象を加速させた。電極材料の利用率に関してはサイクル2における 85% 対サイクル 100 における 70% であり、また電池の内部抵抗に関しても陰極が 7 ミクロン厚のニッケルの電鍍シート製である同一電池と比較して挙動に差は認められなかった。本例は、本発明によって準備されるこのコレクタ・電極組立体の受動成分(PP, Cu, Ni)の電気化学的及び化学的両立性と、前述した表2の仮説に従うポリマ電解質電池のエネルギー内容を最適化するように横方向コレクタとして使用される金属の厚みを 1 ミクロンまたはそれ以下まで減少させる可能性とを示している。

例5

本例は、コレクタが薄板化によって付着された 20 ミクロンのリチウム電極を伴う場合の本発明のコレクタ・電極組立体の電池の動作を示すものである。組立体は例1で準備したコレクタ(PP/Cu, $500\text{\AA}/\text{Ni}$, 0.3μ)上にリチウムのフィルムを冷間薄板化することによって準備した。支持された導電性表面の一部はリチウムに覆われることなく残され、導電性表面に横方向から直接接触可能ならしめてある。

【0043】このコレクタ・リチウム陽極組立体から2つの電池を準備した。一方は $1.5\text{C}/\text{cm}^2$ の TiS_2 を含み、 25°C 、 80 及び $60\mu\text{A}$ の放電/充電電流で 50 サイクル以上サイクルさせた。他方は 4.0C

／ cm^2 のバナジウム酸化物をベースとする陰極を含み、 60°C 、 300 及び $200\mu\text{A}$ の放電／充電電流で 100 サイクル以上サイクルさせた。何れも電極と支持されたコレクタとの間の電気接触は失われず、得られた性能、即ち電力、利用率、及び内部抵抗は自由リチウムまたは 7μ のニッケルの支持体上に積層されたリチウムを使用した電池のそれらと一致した。サイクリングの後に個別に目視しても渡金されたニッケルの初期堆積物と電池1のリチウムと接触しただけのそれとは差がなかった。本例は、 PP/Cu/Ni 及びリチウムの場合の

本発明のコレクタの両立性を示している。この場合はリチウムの取り扱いを可能にしたコレクタ・電極組立体の準備が極めて興味深く、その後コレクタの支持体は単面組立体(PP/Cu/Ni/Li)または両面組立体($\text{Li/Ni/Cu/PP/Cu/Ni/Li}$)のための機械的支持体として役立つ。更に、これらのコレクタ及びそれらのコレクタ・電極組立体は、亜鉛のような普通の金属でシューピングすることによって、リチウムの横方向収集の主問題を解決するのに特に適している。図5及び6に示すように、亜鉛の堆積は、直接リチウムの被膜上に遂行するのではなく、導電性余白上へ遂行される。両面組立体の場合には、2つの面において電気化学的に使用される自由リチウムは、ニッケル上に支持されている半分の厚みのニッケルのフィルムの性能よりも低い再堆積の効率をもたらすことが観測されているから、リチウムのサイクリングの観点の特に興味がある。従って、2つの面上に使用されている同じ厚みの自由リチウムのフィルムの代わりに、 4 ミクロンのような薄い導体PPを用いて両面組立体を使用することが有利である。

例6

本例は、全ての面で例4に類似しているが、使用する絶縁フィルムの性質、銅の金属化のプロセス、及びサイクリング温度が異なる。この場合、ポリプロピレンフィルムはポリエステルフィルム(マイラ[®])に置換され、このフィルムは次いで真空中で銅の陰極微粉化によって金属化される。 25°C におけるサイクリング中の電極の材料の利用率が 50 サイクル以上の後も 80% に維持されたことはPPよりも不活性度は低いが電着されたニッケルによってもたらされる保護の故に接着にはより好ましい絶縁プラスチック支持体の使用の可能性を示している。従ってこれらのフィルムは若干の場合には、リチウム電池の化学的環境においては、もし両立不可能な元素間の直接接触を防ぐことができれば、またもし水、蒸気もしくは揮発性成分の何れも解放されず、通常の使用温度において電池の内部に進入することがなければ、商標を使用しても差し支えなからう。

例7

本例は、例2のコレクタ・陰極組立体から開始して実現される。約 10cm の長さで 3cm 幅の矩形帯が使用され、電極被膜が付着されているゾーン内のコレクタ・電

極組立体からカットアウトされている。このカットアウト帯は2つの同一導電性領域と、矩形帯の中央に局所化された 0.5cm 幅の横切り方向の非導電性区分とを含むように選択されている。次いで電池はこのコレクタ・組立体を 30 ミクロン厚のポリマ電解質とニッケル上に支持されている 20 ミクロン厚のリチウムフィルムで作られた半電池上に 80°C で移すことによって組立てられる。半電池リチウム電解質の表面は、支持されているコレクタの表面と横方向に接触できるように、コレクタ・電極組立体の表面に対してややオフセットさせたままである。次いで電池はその非導電性の横切り方向のゾーンにおいて2つに完全に折り曲げられ、正の電極のプロピレン支持を外側に維持する。次いでこの電池は 60°C 、 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 50 サイクル以上にわたってサイクルさせられたが悪い挙動及び再充電は見出せなかった、即ち充電クーロン／放電クーロンの比は 1.0 である。コレクタ Ni/Cu が折り曲げゾーン内に存在する等価電池は再充電の効率が低下する兆候を呈し、約 20 サイクルの後に充電クーロン／放電クーロンの比は

1.05 から 1.0 まで変化し、折り曲げゾーン内に局部的な短絡回路が発生した。本例は、特に図4に使用されているような支持されたコレクタ及びコレクタ・陰極組立体の導電性表面の制御を容易にすることができる本発明の重要性をしめしている。

【0044】本発明が以上に説明した好ましい実施例に限定されず、特許請求の範囲によってのみその範囲が限定されることを理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の典型であるコレクタ・電極組立体の平面図である。

【図2】図1と同じ組立体の断面図である。

【図3】本発明による2つのコレクタ・電極組立体を含む円筒巻きの形状の電池を電極フィルムと共に示す斜視図である。

【図4】ジグザグ状に組み込まれたコレクタ・陰極組立体の概要図である。

【図5】同一の支持フィルムの2つの面に組み込まれた本発明による2つのコレクタ・電極組立体を示す図である。

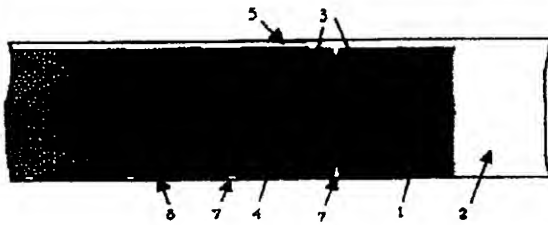
【図6】2つのコレクタが支持フィルムの両側に対称的に配置されている図5に類似している図である。

【符号の説明】

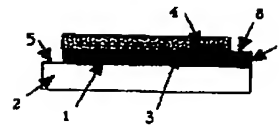
- 1 金属フィルム
- 2 絶縁プラスチック支持フィルム
- 3 電気化学的堆積
- 4 電極
- 5 非導電性横方向余白
- 7 非導電性区分
- 8 導電性横方向余白
- 9、10 電気接触

11 電解質フィルム

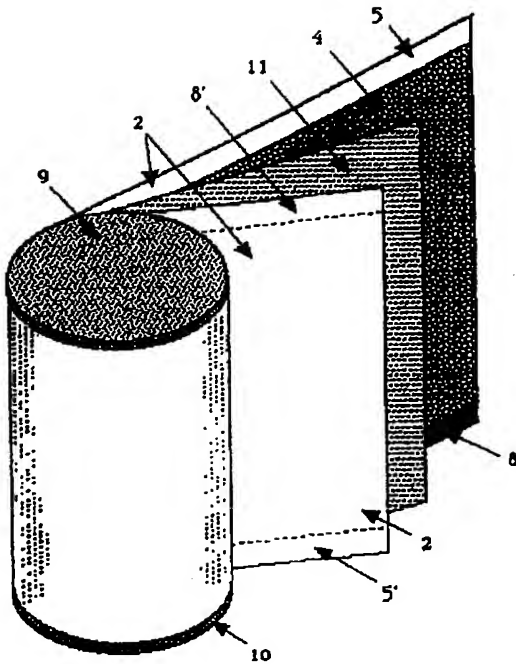
【図1】



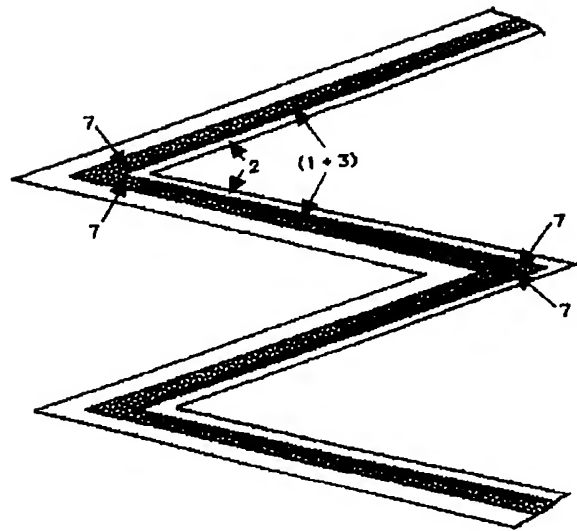
【図2】



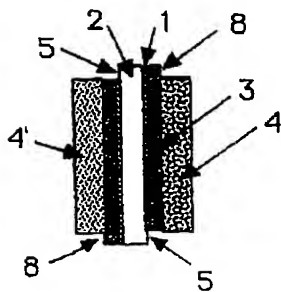
【図3】



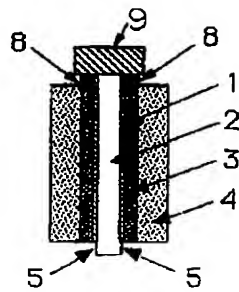
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 ギュイ サン アマン
カナダ ジー8ワイ 6エム9 ケベック
トゥルーワ リヴィエール ウーエス
コート ロズモン 3907

(72)発明者 ギュイ ヴァソール
カナダ ジェイ4ジー 2エヌ8 ケベッ
ク ロングエール リュー ド エロン
889